

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-256129

(43)Date of publication of application : 11.09.2002

(51)Int.Cl.

C08L 33/14
 C08F 2/24
 C08K 3/00
 C08L 33/24
 C08L101/00
 H01G 9/00
 H01G 9/04
 H01G 9/058
 H01M 4/04
 H01M 4/62

(21)Application number : 2001-324628

(71)Applicant : SANYO CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 23.10.2001

(72)Inventor : UENO YOSHIYUKI
 MURAHASHI TOMOYUKI
 YAMADA KATSUNORI

(30)Priority

Priority number : 2000343133
 2000394467

Priority date : 10.11.2000
 26.12.2000

Priority country : JP

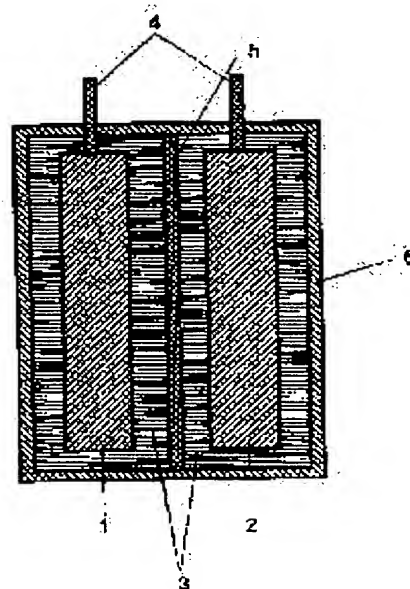
JP

(54) BINDER FOR ELECTRODE OF ELECTROCHEMICAL ELEMENT AND PRODUCTION METHOD FOR ELECTRODE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a binder which gives an electrode material dispersion which is excellent in applicability and hardly makes streaks on a coated surface; an electrode material dispersion containing the same; an electrode; and an electrochemical element using the electrode.

SOLUTION: The binder for an electrode of an electrochemical element comprises (A) a vinyl-polymer-based thermally reversible thickener of which the hydrophilicity and hydrophobicity reversibly change into each other at a certain transition temperature ($T^{\circ}\text{C}$) and (B) a water-dispersible binder resin. The electrode material dispersion for an electrochemical element contains the binder and an electrode material. The method for producing an electrode of an electrochemical element is characterized in that an electrode material dispersion for an electrochemical element containing a binder comprising a vinyl-polymer-based thermally reversible thickener (A) of which the hydrophilicity and hydrophobicity reversibly change into each other at a certain transition temperature ($T^{\circ}\text{C}$) and (B) a water-dispersible binder resin is poured into a mold or applied to a substrate at a



temperature 5° C lower than the transition temperature (T° C) and then is dried at a temperature higher than the transition temperature. The electrochemical element has an electrode prepared from the electrode material dispersion.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.10.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-256129

(P2002-256129A)

(43) 公開日 平成14年9月11日 (2002.9.11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード [*] (参考)
C 0 8 L 33/14		C 0 8 L 33/14	4 J 0 0 2
C 0 8 F 2/24		C 0 8 F 2/24	A 4 J 0 1 1
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	5 H 0 5 0
C 0 8 L 33/24		C 0 8 L 33/24	
101/00		101/00	

審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-324628 (P2001-324628)

(22) 出願日 平成13年10月23日 (2001. 10. 23)

(31) 優先権主張番号 特願2000-343133 (P2000-343133)

(32) 優先日 平成12年11月10日 (2000. 11. 10)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願2000-394467 (P2000-394467)

(32) 優先日 平成12年12月26日 (2000. 12. 26)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002288
三洋化成工業株式会社
京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(72) 発明者 上野 義之
京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

(72) 発明者 村橋 智至
京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

(72) 発明者 山田 勝典
京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

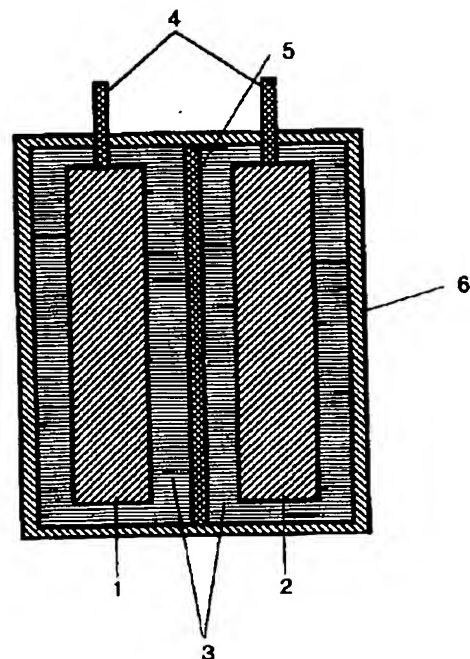
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気化学素子の電極用結合剤および電極の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 塗工適性に優れており、塗工面にストリーク（スジ）などが発生しにくい電極材料分散液が得られる結合剤、電極材料分散液、電極およびそれを用いた電気化学素子を提供する。

【解決手段】 一定の転移温度（T℃）で親水性と疎水性が可逆的に変化するビニル重合体系熱可逆性増粘剤（A）と水分散性バインダー樹脂（B）からなる電気化学素子の電極用結合剤；該結合剤と電極材料を含有する電気化学素子用電極材料分散液；一定の転移温度（T℃）で親水性と疎水性が可逆的に変化するビニル重合体系熱可逆性増粘剤（A）と水分散性バインダー樹脂（B）からなる結合剤を含む電気化学素子用電極材料分散液を、転移温度（T℃）よりも5℃以上低い温度で、型に注型あるいは基材に塗工した後、転移温度より高い温度で乾燥することを特徴とする電気化学素子の電極の製造方法；並びに該電極材料分散液から形成された電極を有する電気化学素子；である。



【特許請求の範囲】

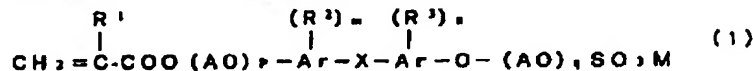
【請求項 1】 一定の転移温度（T℃）で親水性と疎水性が可逆的に変化するビニル重合体系熱可逆性増粘剤

（A）と水分散性バインダー樹脂（B）からなる電気化学素子の電極用結合剤。

【請求項 2】 （A）が、環状アミンのアルキレンオキシド付加物の（メタ）アクリル酸エステル、炭素数 5 以上の非環状アミンのアルキレンオキシド付加物の（メタ）アクリル酸エステル、N-アルキルもしくはアルコキシアルキル（メタ）アクリルアミド、N、N-ジ-アルキルもしくはジ-アルコキシアルキル（メタ）アクリルアミド、および N-（メタ）アクリロイル複素環アミンからなる群から選ばれる含窒素アクリル系単量体の少なくとも 1 種を必須単量体とする（共）重合体の 1 種以上である請求項 1 記載の結合剤

【請求項 3】 （B）が、ビニル重合系樹脂（B1）、ウレタン樹脂（B2）、ポリエステル樹脂（B3）、ポリアミド樹脂（B4）、エポキシ樹脂（B5）およびポリエーテル樹脂（B6）からなる群から選ばれる 1 種以上である請求項 1 または 2 記載の結合剤。

【請求項 4】 （B1）が、（メタ）アクリル酸エステル系単量体、（メタ）アクリルアミド系単量体、シアノ基含有単量体、スチレン系単量体、ジエン系単量体、ア*



【式中、Ar は芳香環、R¹ は水素原子またはメチル基、R² および R³ は 1 価炭化水素基であって、m 個の R² および n 個の R³ のうち少なくとも 1 つは芳香環を有する炭化水素基である。m および n は m + n の平均が 1 ~ 8 となる 0 または 1 ~ 5 の整数、X は共有結合、アルキレン基、アルキリデン基、アリールアルキリデン基、酸素原子、硫黄原子、スルホニル基、ビストリフルオロメチルメチレン基もしくはカルボニル基、M はカチオン、A は炭素数 2 ~ 4 のアルキレン基、p および q は p + q の平均が 2 ~ 80 となる 1 または 2 ~ 40 の整数を示す。】

【請求項 10】 （A）と（B）の固形分合計重量に基づいて（A）を 0.001 ~ 30 重量%の割合で含有する請求項 1 ~ 9 のいずれか記載の結合剤。

【請求項 11】 さらに水溶性高分子（C）を含有する請求項 1 ~ 10 のいずれか記載の結合剤。

【請求項 12】 （C）が、ポリビニルアルコール及びその変性体、（メタ）アクリルアミドおよび／または（メタ）アクリル酸塩の（共）重合体、スチレン-マレイン酸塩共重合体、ポリアクリルアミドのマニッヒ変性体、ホルマリン縮合型樹脂、ポリアミドポリアミンもしくはジアルキルアミン-エピクロロヒドリン共重合体、ポリエチレンイミン、並びに天然高分子もしくはそ

* ルケニルエステル系単量体、エポキシ基含有単量体、モノオレフィン類、ハロゲン原子含有単量体、複素環含有単量体、不飽和二塩基酸ジアルキルエステル系単量体、シリル基含有単量体、アニオン性単量体、およびカチオン性単量体からなる群から選ばれるビニル単量体の少なくとも 1 種以上からなる（共）重合体である請求項 3 記載の結合剤。

【請求項 5】 （B1）の少なくとも一部がフッ素原子含有単量体単位を有する樹脂（B12）である請求項 3 または 4 記載の結合剤。

【請求項 6】 （B1）の少なくとも一部が側鎖にフルオロアルキル基を有する樹脂である請求項 3 ~ 5 のいずれか記載の結合剤。

【請求項 7】 （B）からなる水分散液の水相での界面活性剤量が 0.01 mEq/g（樹脂）以下である請求項 1 ~ 6 のいずれか記載の結合剤。

【請求項 8】 （B1）からなる水分散液が、重合性乳化剤（d）を用いて得られる樹脂ラテックスである請求項 1 ~ 7 のいずれか記載の結合剤。

【請求項 9】 （d）が下記一般式（1）で示される請求項 7 記載の結合剤。

【化 1】

の誘導体からなる群から選ばれる 1 種以上である請求項 11 記載の結合剤。

【請求項 13】 請求項 1 ~ 12 のいずれか記載の結合剤と電極材料を含有する電気化学素子用電極材料分散液。

【請求項 14】 一定の転移温度（T℃）で親水性と疎水性が可逆的に変化するビニル重合体系熱可逆性増粘剤（A）と水分散性バインダー樹脂（B）および必要により水溶性高分子（C）並びに電極材料を含有する電気化学素子用電極材料分散液。

【請求項 15】 電極材料が、遷移金属のカルコゲン化合物、水素吸蔵合金、炭素系材料、パラジウムもしくはその塩、並びに導電性高分子からなる群から選ばれる 1 種以上である請求項 13 または 14 記載の電極材料分散液。

【請求項 16】 一次電池、二次電池、アルミ電解コンデンサまたは電気二重層キャパシタの電極用である請求項 13 ~ 15 のいずれか記載の分散液。

【請求項 17】 請求項 13 ~ 15 のいずれか記載の電極材料分散液を、転移温度（T℃）よりも 10℃以上低い温度で、型に注型あるいは基材に塗工した後、転移温度（T℃）よりも高い温度で乾燥することを特徴とする電気化学素子の電極の製造方法。

【請求項 18】 請求項 13～15 のいずれか記載の電極材料分散液から形成された電極を有する一次電池、二次電池、アルミ電解コンデンサまたは電気二重層キャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は電気化学素子の電極用結合剤に関し、さらに詳しくは一次電池、二次電池、アルミ電解コンデンサおよび電気二重層キャパシタなどの電気化学素子の電極用結合剤、電気化学素子の電極材料分散液、電気化学素子の電極の製造方法、および電気化学素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、電気化学素子の電極用結合剤としては、例えば、電気化学素子の電極に充分な空隙を持たせるために、水系の樹脂バインダー（例えば、スチレンブタジエン系樹脂の水性バインダーなど）と増粘剤（カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコールなど）を配合したものが提案されている（特開平5-74461号公報、特開平2-66918号公報）。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、これらの結合剤を用いた電極材料分散液では、集電体に塗工する分散液の粘度が高くなるため、塗工適性が低下し、塗工面にストリーク（スジ）などが発生し易く、このようにして製造された電極を用いた場合、そのストリークなどで欠落した部分から短絡が発生し、著しく電気化学素子の寿命を縮めるという問題点があった。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、鋭意検討した結果、特定の熱可逆性増粘剤（A）と水分散性バインダー樹脂（B）を含有する結合剤を電気化学素子の電極用結合剤として使用することにより、電気化学素子が優れた充放電特性などを発現することを見だし本発明に到達した。

【0005】 すなわち本発明は、一定の転移温度（T℃）で親水性と疎水性が可逆的に変化するビニル重合体系熱可逆性増粘剤（A）と水分散性バインダー樹脂（B）からなる電気化学素子の電極用結合剤；該結合剤と電極材料を含有する電気化学素子用電極材料分散液；

一定の転移温度（T℃）で親水性と疎水性が可逆的に変化するビニル重合体系熱可逆性増粘剤（A）と水分散性バインダー樹脂（B）および必要により水溶性高分子（C）並びに電極材料を含有する電気化学素子用電極材料分散液；一定の転移温度（T℃）で親水性と疎水性が可逆的に変化するビニル重合体系熱可逆性増粘剤（A）と水分散性バインダー樹脂（B）からなる結合剤を含む電気化学素子用電極材料分散液を、転移温度（T℃）よりも5℃以上低い温度で、型に注型あるいは基材に塗工した後、転移温度より高い温度で乾燥することを特徴とす

る電気化学素子の電極の製造方法；並びに該電極材料分散液から形成された電極を有する一次電池、二次電池、アルミ電解コンデンサまたは電気二重層キャパシタ；である。

【0006】 本発明において、（A）の転移温度（T℃）は、（A）の固形分1重量%水溶液を徐々に加熱（1℃/分）してゆき、その水溶液が目視により白濁し始める温度を測定することによって求められる。（A）の転移温度（T℃）は、通常20℃以上、好ましくは30～95℃、さらに好ましくは60～80℃である。転移温度が20℃以上であると、（A）を含有した結合剤を含む電極材料分散液の使用時に粘度が高すぎることはなく、取り扱いし易い。なお、電極材料分散液の注型もしくは塗工温度は、通常、（A）の転移温度よりも5℃以上低い温度である。また、（A）の増粘性は熱可逆性であり、上記の測定で白濁した水溶液をT℃以下に冷却して白濁を消失させた後、再度T℃以上に加温すると水溶液が再び白濁することにより（A）の増粘性が熱可逆性であることが確認できる。

【0007】 （A）には、熱可逆性増粘性を付与するビニル単量体（a）の単独重合体および2種以上の（a）から構成される共重合体、並びに（a）と他の単量体（b）との共重合体が含まれる。

【0008】 （a）としては、（a1）環状アミンのアルキレン（炭素数2～4）オキシド付加物（付加モル数1～40）の（メタ）アクリル酸エステル；モルホリノエチル（メタ）アクリレート、特開平6-9848号公報に記載のものなど、（a2）炭素数5以上の非環状アミンのアルキレン（炭素数2～4）オキシド付加物（付加モル数1～40）の（メタ）アクリル酸エステル；ジイソプロピルアミノエチル（メタ）アクリレートなど、（a3）N-アルキルもしくはアルコキシアルキル（メタ）アクリルアミド（N置換基の総炭素数3～6）；N-イソプロピル（メタ）アクリルアミド、N-メトキシプロピル（メタ）アクリルアミド、および特開平1-14276号公報に記載のもの等、（a4）N、N-ジアルキルもしくはジアルコキシアルキル（メタ）アクリルアミド（N置換基の総炭素数2～8）；N、N-ジエチル（メタ）アクリルアミドおよび特開昭60-233184号公報に記載のもの等、（a5）N-（メタ）アクリロイル複素環アミン；N-（メタ）アクリロイルピロリジンおよびN-（メタ）アクリロイルモルホリン等、（a6）ポリイミノエチレン基（重合度2～50）を有するビニル単量体；テトラエチレンイミンモノ（メタ）アクリルアミドおよび特開平9-12781号公報に記載のもの等、（a7）ポリオキシアルキレン（アルキレン基の炭素数2～4、重合度3～40）モノオールもしくはジオールのモノ（メタ）アクリレート；テトラエチレングリコールモノエチルエーテルモノ（メタ）アクリレート、ペンタエチレングリコールモノブチルエー

テルモノ (メタ) アクリレート、トリオキシプロピレン
テトラオキシエチレングリコールモノメチルエーテルモノ
(メタ) アクリレート、テトラプロピレングリコール
のエチレンオキシド6モル付加物のモノ (メタ) アクリ
レート等、(a 8) ポリオキシアルキレン (アルキレン
基の炭素数2~4、重合度3~40) モノオールもしくは
はジオールのモノビニルフェニルエーテル；テトラエチ
レングリコールモノメチルエーテルモノビニルフェニル
エーテル、ペンタエチレングリコールモノエチルエー
テルモノビニルフェニルエーテル、ペンタオキシプロピ
レンテトラオキシエチレングリコールモノメチルエー
テルモノビニルフェニルエーテル、テトラプロピレングリ
コールのエチレンオキシド8モル付加物のモノビニルフェ
ニルエーテル等、(a 9) アルキル (炭素数1~6) ビ
ニルエーテル；メチルビニルエーテル等；が挙げられ
る。

【0009】 (a) のうち、大きな増粘効果を与える点
で、好ましいものは (a 1) ~ (a 8)、さらに好まし
いものは (a 1) ~ (a 5) から選ばれる1種以上の単
量体である。

【0010】 (a) と共重合できる単量体 (b) として
は、

(b 1) 非イオン性単量体；

(b 1 1) (メタ) アクリル酸エステル系単量体：(シク
ロ) アルキル (炭素数1~22) (メタ) アクリレート
[メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリ
レート、n-ブチル (メタ) アクリレート、iso-ブチ
ル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アク
リレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、
イソデシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) ア
クリレート、オクタデシル (メタ) アクリレート等]；
芳香環含有 (メタ) アクリレート [ベンジル (メタ) ア
クリレート、フェニルエチル (メタ) アクリレート
等]；アルキレングリコールもしくはジアルキレングリ
コール (アルキレン基の炭素数2~4) のモノ (メタ)
アクリレート [2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリ
レート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、
ジエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート]；

(ポリ) グリセリン (重合度1~4) モノ (メタ) アク
リレート；多官能 (メタ) アクリレート [(ポリ) エチ
レングリコール (重合度1~100) ジ (メタ) アクリ
レート、(ポリ) プロピレングリコール (重合度1~1
00) ジ (メタ) アクリレート、2, 2-ビス (4-ヒ
ドロキシエチルフェニル) プロパンジ (メタ) アクリ
レート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリ
レート等]、

【0011】 (b 1 2) (メタ) アクリルアミド系単
量体：(メタ) アクリルアミド、および (a 3) ~ (a
6) 以外の (メタ) アクリルアミド系誘導体 [N-メチ
ロール (メタ) アクリルアミド、ダイアセトンアクリル

アミド等]、

(b 1 3) シアノ基含有単量体：(メタ) アクリロニトリ
ル、2-シアノエチル (メタ) アクリレート、2-シア
ノエチルアクリルアミド等、

(b 1 4) スチレン系単量体：スチレンおよび炭素数7~
18のスチレン誘導体 [α-メチルスチレン、ビニルト
ルエン、p-ヒドロキシスチレンおよびジビニルベンゼ
ン等]、

(b 1 5) ジエン系単量体：炭素数4~12のアルカジ
エン [ブタジエン、イソプレン、クロロブレン等]、

(b 1 6) アルケニルエステル系単量体：カルボン酸 (炭
素数2~12) ビニルエステル [酢酸ビニル、プロピ
オン酸ビニル、酪酸ビニルおよびオクタン酸ビニル等]、
カルボン酸 (炭素数2~12) (メタ) アリルエステル
[酢酸 (メタ) アリル、プロピオン酸 (メタ) アリルお
よびオクタン酸 (メタ) アリル等]、

(b 1 7) エポキシ基含有単量体：グリシジル (メタ) ア
クリレート、(メタ) アリルグリシジリエーテル等、

(b 1 8) モノオレフィン類炭素数2~12のモノオレフ
イン [エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-オクテ
ンおよび1-ドデセン等]、

【0012】 (b 1 9) フッ素以外のハロゲン原子含有単
量体：塩素、臭素またはヨウ素原子含有単量体、例えば
塩化ビニルおよび塩化ビニリデンなど、

【0013】 (b 1 10) 複素環含有単量体：N-ビニル
置換系単量体 (N-ビニル-2-ピロリドンおよびN-
ビニルスクシンイミドなど) およびN-メチロールマレ
イミドなど、

(b 1 1 1) 不飽和二塩基酸ジアルキルエステル類：マレ
イン酸ジアルキル (炭素数1~8) エステル、イタコン
酸ジアルキル (炭素数1~8) エステル等、

(b 1 1 2) シリル基含有単量体：3-トリメトキシシリ
ルプロピル (メタ) アクリレート等、

【0014】 (b 2) アニオン性単量体；

(b 2 1) モノカルボン酸系単量体：(メタ) アクリル
酸、クロトン酸、マレイン酸モノアルキル (炭素数1~
8) エステル、イタコン酸モノアルキル (炭素数1~
8) エステル、ビニル安息香酸等、

(b 2 2) ジカルボン酸系単量体：(無水) マレイン酸、
フマル酸、イタコン酸等、

(b 2 3) スルホン酸系単量体：アルケンスルホン酸、
(ビニルスルホン酸および (メタ) アリルスルホン酸な
ど)、芳香族スルホン酸 (スチレンスルホン酸など)、
スルホン酸基含有不飽和エステル [アルキル (炭素数1
~10) (メタ) アリルスルホコハク酸エステルおよび
スルホアルキル (炭素数2~6) (メタ) アクリレート
など]、

(b 2 4) 硫酸エステル系単量体：(メタ) アクリロイル
ポリオキシアルキレン (重合度2~15) 硫酸エステル
等、

(b 25) 上記アニオン性単量体の塩〔ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩、トリエタノールアミン等のアミン塩、テトラアルキル（炭素数4～18）アンモニウム塩等の四級アンモニウム塩〕等；

【0015】(b 3) カチオン性単量体；

(b 31) 1級アミノ基含有単量体：炭素数3～6のアルケニルアミン〔（メタ）アリルアミン、クロチルアミンなど〕、アミノアルキル（炭素数2～6）（メタ）アクリレート〔アミノエチル（メタ）アクリレートなど〕、

(b 32) 2級アミノ基含有単量体：アルキル（炭素数1～6）アミノアルキル（炭素数2～6）（メタ）アクリレート〔*t*-ブチルアミノエチルメタクリレート、メチルアミノエチル（メタ）アクリレートなど〕、炭素数6～12のジアルケニルアミン〔ジ（メタ）アリルアミンなど〕、

(b 33) 3級アミノ基含有単量体：ジアルキル（炭素数1～4）アミノアルキル（炭素数2～6）（メタ）アクリレート〔ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、ジブチルアミノエチル（メタ）アクリレートなど〕、ジアルキル（炭素数1～4）アミノアルキル（炭素数2～6）（メタ）アクリルアミド〔ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミドなど〕、

(b 34) 第4級アンモニウム塩基含有単量体：上記

(b 33) を、4級化剤（炭素数1から12のアルキルクロライド、ジアルキル硫酸、ジアルキルカーボネート、およびベンジルクロライド等）を用いて4級化したもの、例えば、アルキル（メタ）アクリレート系第4級アンモニウム塩〔（メタ）アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、（メタ）アクリロイルオキシエチルトリエチルアンモニウムクロライド、

（メタ）アクリロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、（メタ）アクリロイルオキシエチルメチルホルリノアンモニウムクロライドなど〕、アルキル（メタ）アクリルアミド系第4級アンモニウム塩〔（メタ）アクリロイルアミノエチルトリメチルアンモニウムクロライド、（メタ）アクリロイルアミノエチルトリエチルアンモニウムクロライド、（メタ）アクリロイルアミノエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライドなど〕およびその他の第4級アンモニウム塩基含有単量体〔ジメチルジアルリルアンモニウムメチルサルフェート、トリメチルビニルフェニルアンモニウムクロライドなど〕、

【0016】(b 35) その他のカチオン系単量体：芳香環含有カチオン性単量体〔ビニルアニリン、*p*-アミノスチレン、*N*、*N*-ジメチルアミノスチレン等〕、複素

環含有カチオン性単量体〔*N*-ビニルカルバゾール、*N*-ビニルイミダゾール、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、*N*-ビニルピロリドン、*N*-ビニルチオピロリドン等〕、およびこれらの塩（塩酸塩、リン酸塩等の無機酸塩、ギ酸塩、酢酸塩等の有機酸塩）。

【0017】(b) のうち好ましいものは(b 1)特に(b 12)、並びに(b 2)特に(b 21)および(b 22)である。

【0018】(A)が2種以上の(a)から構成される共重合体の場合の共重合割合（重量比）は、好ましくは、 $(a1) \sim (a5) / (a6) \sim (a8) = 90 / 10 \sim 10 / 90$ である。(A)が(a)と(b)の共重合体の場合の共重合割合は、単量体の合計重量に基づいて(b)が60重量%以下、好ましくは0.1～30%である（以下において、%は特に限定しない限り重量%を表す）。

【0019】また、(A)の、数平均分子量〔GPC（ゲルパーミュエーションクロマトグラフィー）による測定：以下Mnと略記する〕は、通常1,000～5,000,000、好ましくは2,000～500,000である。

【0020】(A)は水溶液状、塊状または粉末状であり、水溶液状および塊状が好ましい。(A)は、公知のラジカル重合方法で製造することができ、溶液重合、塊状重合、乳化重合などいずれの方法でもよいが、好ましくは溶液重合（特に水溶液重合）または塊状重合である。乳化重合で得られた場合はイオン性基を中和することにより水溶液にすることができる。水溶液の場合の固形分含量は通常5～70%、好ましくは20～40%であり、pHは通常3～12、好ましくは6～10である。

【0021】(B)は水分散性バインダーを構成する樹脂であり、熱可逆性増粘作用を有しない。また、(B)は、重合工程でもしくは重合後に後述の水性媒体を使用して水分散体（水性ラテックス状もしくは樹脂粉末水分散液状、好ましくは水性ラテックス状）にされるものである。また、(B)の25℃の水への溶解度は通常5%以下、好ましくは3%以下である。

【0022】(B)としては、ビニル重合系樹脂(B 1)、ウレタン樹脂(B 2)、ポリエステル樹脂(B 3)、ポリアミド樹脂(B 4)、エポキシ樹脂(B 5)およびポリエーテル樹脂(B 6)などが挙げられる。

【0023】(B 1)としては、上記の(b)として例示した単量体を構成単量体とするビニル重合系樹脂(B 11)、またはフッ素原子含有単量体単位を有するビニル重合系樹脂(B 12)と(B 11)からなる樹脂が挙げられる。(B 12)はフッ素原子含有単量体(f)および必要により(b)を構成単位とする重合体であり、

(f)には、(B 12)の側鎖にフルオロアルキル基を有する構造を与える単量体(f 1)、および(B 12)の主鎖にフルオロアルキレン基を有する構造を与える単

量体 (f 2) が含まれる。(f 1) としては以下のものが挙げられる。(f 11) フッ素化アルキル (炭素数 1~18) (メタ) アクリレート; パーフルオロアルキル (メタ) アクリレート [例えば、パーフルオロドデシル (メタ) アクリレート、パーフルオロ n-オクチル (メタ) アクリレート、パーフルオロ n-ブチル (メタ) アクリレート]、パーフルオロアルキル置換アルキル (メタ) アクリレート [例えばパーフルオロヘキシルエチル (メタ) アクリレート、パーフルオロオクチルエチル (メタ) アクリレート]、パーフルオロオキシアルキル (メタ) アクリレート [例えば、パーフルオロドデシル オキシエチル (メタ) アクリレートおよびパーフルオロドデシルオキシエチル (メタ) アクリレートなど]、(f 12) フッ素化アルキル (炭素数 1~18) クロトネート、(f 13) フッ素化アルキル (炭素数 1~18) マレートおよびフマレート、(f 14) フッ素化アルキル (炭素数 1~18) イタコネート、(f 15) フッ素化アルキル置換オレフィン (炭素数 2~10 またはそれ以上、フッ素原子数 1~17 またはそれ以上)、例えばパーフルオロヘキシルエチレンなど。(f 2) としては以下

のものが挙げられる。炭素数 2~10 またはそれ以上、およびフッ素原子の数 1~20 またはそれ以上であって、二重結合炭素にフッ素原子が結合したフッ素化オレフィン; 例えばテトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレンなど。これらの (f) のうち好ましいものは、共重合性が良好であり安定な水分散系にし易いという点で (f 1) である。安定な水分散系であれば、得られる結合剤からなる電極材料分散液の塗工適性が優れている。

【0024】(B 11) における単量体の共重合割合 (モル比) は、好ましくは (b 1) / (b 2) / (b 3) = 100~50 / 0~30 / 0~20 である。また、(b) のうち、親水性単量体 [(b 12)、(b 21)~(b 25)、および (b 31)~(b 34) など] の構成割合は、(B 1) が水分散系を保つ範囲であれば特に限定されないが、通常、単量体合計に基づいて、0~20 モル% である。また、(B 12) における単量体の共重合割合 (モル比) は、好ましくは、(b) / (f) = 99~70 / 1~30、さらに好ましくは 98~90 / 2~10、特に好ましくは 97~93 / 3~7 である。(f) が 1 以上であれば、電極強度が向上する傾向にあり、30 以下であれば、(B 1) の撥水性が大きくなりすぎることはなく分散安定性の良好な水分散体が得られる。また、(B 1) における (B 12) の重量割合は特に限定されないが、好ましくは (B 1) の重量に基づいて (B 12) が 20~100%、さらに好ましくは 80~100% である。

【0025】(B 11) および (B 12) のうち好ましいものとしては、上記の単量体を構成成分とするアクリル系樹脂 [全単量体中 (b 11) が 80% 以上 (その他

の単量体が 20% 以下) のもの]、スチレン-アクリル系樹脂 [スチレン / (b 11) の重量比が 40~60 / 60~40 であり、全単量体中におけるこれらの単量体が 90% 以上 (その他の単量体が 10% 以下) のもの]、スチレン-ブタジエン系樹脂 [スチレン / ブタジエンの重量比が 30~70 / 70~30 であり、全単量体中におけるこれらの単量体が 80% 以上 (その他の単量体が 20% 以下) のもの]、アクリル-ブタジエン系樹脂 [(b 11) / ブタジエンの重量比が 30~70 / 70~30 であり、全単量体中におけるこれらの単量体が 80% 以上のもの]、アクリロニトリル-ブタジエン系樹脂 [アクリロニトリル / ブタジエンの重量比が 30~70 / 70~30 であり、全単量体中におけるこれらの単量体が 80% 以上のもの]、酢酸ビニル系樹脂 [全単量体中酢酸ビニルが 90% 以上のもの]、エチレン-酢酸ビニル系樹脂 [エチレン / 酢酸ビニルの重量比が 20~80 / 80~20 であり、全単量体中におけるこれらの単量体が 90% 以上のもの]、エチレン-プロピレン系樹脂 [エチレン / プロピレンの重量比が 20~80 / 80~20 であり、全単量体中におけるこれらの単量体が 90% 以上のもの]、ポリブタジエン系樹脂 [全単量体中ブタジエンが 80% 以上のもの]、スチレン-マレイン酸系樹脂 [スチレン / マレイン酸の重量比が 40~60 / 60~40 であり、全単量体中におけるこれらの単量体が 70% 以上のもの]、変性ポリスチレン系樹脂 [全単量体中スチレンが 80% 以上であり、そのうちの 10% 以上が変性 (スルホン酸変性、アミノ変性、ハロゲン化アルキル変性など) されているもの] 等の樹脂が挙げられる。これらのうち、さらに好ましいものは、アクリル系樹脂、スチレン-アクリル系樹脂、およびスチレン-ブタジエン系樹脂である。

【0026】(B 11) および (B 12) のうちで特に好ましいものは、上記で好ましいものとして挙げたアクリル系樹脂、スチレン-アクリル系樹脂およびスチレン-ブタジエン系樹脂などにおけるその他の単量体として (b 2) [(B 12) の場合は (f) も含む] を含むものであり、とりわけ好ましいものは (b 2) として (b 21) [特に、(メタ) アクリル酸など]、(b 22) [特に、マレイン酸など] および / またはこれらの塩を含むものである。(b 2) の含有量は、(B 11) を構成する全単量体の重量に基づいて好ましくは 1~20%、さらに好ましくは 2~10% である。

【0027】(B 1) からなる水分散体において、水相での界面活性剤量が 0.01 重量% / g (樹脂) 以下であると、(A) の増粘開始からゲル化に至る温度幅を狭くすることができるため好ましく、0.002 重量% / g 以下であるものがさらに好ましい。なお、水相の界面活性剤量は、(B 1) の重量に対するモル濃度である。水相中の界面活性剤量は、(B 1) 50 g を含む水分散体を濃度 10% に希釈した後、30,000 rpm × 30 分間

で遠心沈降させた上澄みを 2.0 g 採り、高速液体クロマトグラフィーにて定量したものである。

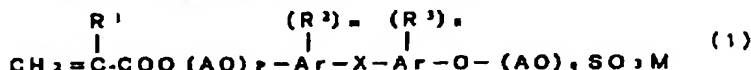
【0028】水相の界面活性剤量が 0.01 ml/g 以下の水分散体を製造する方法としては、例えば、水への溶解度が低い非重合性乳化剤（例えば、HLB 値が 3～9 のもの、例えば、炭素数 22 以上の脂肪酸のアミンまたはアルカリ金属の塩、炭素数 15 以上の脂肪族または芳香族アルコールのエチレンオキシド 1～6 モル付加物等）を用いて単量体を乳化重合する方法、重合性乳化剤（d）を使用して単量体を乳化重合する方法、水溶性ポリマーを保護コロイドとして使用して単量体を乳化重合*

* する方法、有機溶剤中でイオン形成性基を有する単量体を（共）重合してポリマーを合成した後、得られたポリマーを酸またはアルカリで中和し、その後水を加えて乳化し、該溶剤を除去する方法等が挙げられる。

【0029】これらの方法のうち、高分子量の樹脂を含む水分散体が得られる点で乳化重合する方法が好ましく、（d）を使用して単量体を乳化重合する方法が特に好ましい。（d）としては、例えば、下記一般式（1）で示されるものが挙げられる。

【0030】

【化 2】



【0031】式中、Ar は芳香環、R¹ は水素原子またはメチル基、R² および R³ は 1 価炭化水素基であって、m 個の R² および n 個の R³ のうち少なくとも 1 つは芳香環を有する炭化水素基である。m および n は m+n の平均が 1～8 となる 0 または 1～5 の整数、X は共有結合、アルキレン基、アルキリデン基、アリールアルキリデン基、酸素原子、硫黄原子、スルホニル基、ビストリフルオロメチルメチレン基もしくはカルボニル基、M はカチオン、A は炭素数 2～4 のアルキレン基、p および q は p+q の平均が 2～80 となる 1 または 2～40 の整数を示す。

【0032】一般式（1）において、芳香環 Ar としては、炭化水素系芳香環およびヘテロ原子を含む芳香環が挙げられる。炭化水素系としては、ベンゼン環、ナフタレン環などであり、ヘテロ原子を含む芳香環としてはチオフェン環、ピロール環などが挙げられる。

【0033】R² および R³ は 1 価炭化水素基であり、例えば、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アルキル置換アラルキル基、スチリル基、ポリスチリル基および縮合ベンジル基であり、m 個の R² および n 個の R³ のうち少なくとも 1 個（好ましくは 2～7 個）は芳香環含有炭化水素基である。アルキル基としては、炭素数 1～24 の直鎖および分岐アルキル基（メチル基、エチル基、n-および i-プロピル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、オクチル基など）、アルケニル基としては、炭素数 2～24 の直鎖および分岐アルケニル基（オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基など）、アラルキル基としては、炭素数 7～18 のアリールアルキル基（ベンジル基、2-フェニルエチル基、3-フェニプロピル基など）、ポリスチリル基としては、スチレンが 2～8 個縮合または付加した基、縮合ベンジル基としては塩化ベンジルなどが 2～8 個縮合した基などが挙げられる。これらのうち、好ましいのは、スチリル基、ポリ（重合度 2～6）スチリル基、ベンジル基、縮合（縮合度 2～6）ベンジル基およびこれ

らの基の混合基である。

【0034】また、m および n は m+n の平均が 1～8、好ましくは 2～7 となる 0 または 1～5 の整数である。R² および R³ が複数個存在する場合は、それらは同一でも異なってもよい。芳香環の合計数（Ar も含めて）は通常 3～16、好ましくは 4～12 である。

【0035】X のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基およびプロピレン基など；アルキリデン基としてはエチリデン基、2-プロピリデン基、1-プロピリデン基およびシクロヘキシリデン基など；並びにアリールアルキリデン基としてはフェニルエチリデン基などが挙げられる。X のうち好ましいものはアルキレン基およびアルキリデン基であり、さらに好ましいものはメチレン基および 2-プロピリデン基である。

【0036】M はカチオンであり、アルカリ金属（ナトリウム、カリウム、リチウムなど）イオン、アルカリ土類金属（マグネシウム、カルシウム、バリウムなど）イオンなどの金属イオン；アンモニウムイオン；モノ～テトラアルキル置換アンモニウム（アルキル基の炭素数 1～8、例えばテトラメチル、テトラエチルなど）イオン；ヒドロキシアルキル基の炭素数が 2～4 のアルカノールアミン（例えばモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなど）イオンなどが挙げられる。これらのうち好ましいものは、アルカリ金属イオンおよびアンモニウムイオンである。

【0037】炭素数 2～4 のアルキレン基 A には、エチレン基、プロピレン基および 1, 2-, 2, 3-, 1, 3- および 1, 4-ブチレン基が含まれる。エチレン基、プロピレン基およびこれらの併用が好ましい。

【0038】p および q は、p+q の平均が 2～80、好ましくは 5～60、さらに好ましくは 15～40 となる、1 または 2～40 の整数である。

【0039】R² または R³ のいずれかが芳香環含有炭化水素基である場合、ラジカル重合時の乳化安定性が良好で、生成する水分散液の粒子径が最適化し易い。また、

p + q の平均が 5 ~ 60 の場合は、疎水性または親水性が適当であり、乳化重合時の単量体の乳化安定性が良い傾向にあり、生成する水分散体の粒子径が最適化し易い。

【0040】一般式(1)の乳化剤の例としては、ビス(ポリオキシアルキレン多環フェニルエーテル)のモノメタクリレート化硫酸エステル塩(多環フェニルの多環部分の芳香環の総数が通常 3 ~ 10)が挙げられる。ビス(ポリオキシアルキレン多環フェニルエーテル)としては、(p1)多環フェノール(たとえば、スチレン化フェノール、ベンジル化フェノールなど)のホルムアルデヒド縮合物にアルキレンオキシド〔以下AOと略記；炭素数 2 ~ 4 のもの、例えばエチレンオキシド(EO)、1, 2-プロピレンオキシド(PO)、1, 2-エチレン、1, 3-および 1, 4-ブチレンオキシドなど〕を付加したもの(この場合スチレンまたはベンジルの付加モル数はフェノール環 1 個当たり 0. 2 ~ 4 個で、スチレンまたはベンジル基が直接フェノール環に付加してもよいし、フェノール環に付加したスチレンまたはベンジル基にさらに 1 個以上のスチレンまたはベンジル基を付加した構造でもよい)、(p2)ビスフェノール類(たとえばC-アルキル置換ビスフェノール、ハロゲン化ビスフェノール、ビスフェノールF、ビスフェノールA、シクロヘキシレンビスフェノール、ビストリフルオロメチルメチレンビスフェノール(ビスフェノールAF)、ビスフェノールS、ビスフェノールADなど)もしくはジヒドロキシジフェニル、ヒドロキシベンゾフェノンなどのフェノール類が上記と同様にスチレン化またはベンジル化されたものにAOを付加したもの、などが挙げられる。なお、(p1)の場合は、3核体以上の縮合物が副生することがあり、一般式(1)以外のモノメタクリレート化硫酸エステル塩が生成するが本発明における(d)はこれらの副生物も含む。

【0041】一般式(1)の乳化剤の製造方法としては、特公平6-62685に記載されているように、多環フェノールをホルムアルデヒドで縮合(縮合度の平均は2)させ、ついでAOを付加反応させた後、(メタ)アクリル酸と脱水、エステル化した後、通常の硫酸化剤で硫酸化したのち、必要に応じ中和する方法などが挙げられる。上記製造方法において、多環フェノールとしてはスチレンの付加モル数 1 ~ 5 のスチレン化フェノールなど、AOとしてはEOまたはPOなど、AOの付加モル数は 2 ~ 80、硫酸化剤としてはクロルスルホン酸、無水硫酸またはスルファミン酸などが挙げられる。

【0042】(d)としては、上記の他に、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}')\text{COO}(\text{CH}_2)_m\text{SO}_3\text{M}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}')\text{COO}(\text{AO})_p\text{SO}_3\text{M}$ 、および $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}')\text{COO}(\text{AO})_p\text{CH}_2\text{COOM}$ 〔式中、R'は水素原子またはメチル基、mは 1 ~ 24 の整数、Aは炭素数 2 ~ 4 のアルキレン基、pは 2 ~ 200 の整数、Mはアルカリ金属イオン、

アンモニウムイオンまたはアミニウムイオンを示す。〕で示されるもの、その他特開平9-25454号公報記載の重合性乳化剤が挙げられる。

【0043】(d)のうちで、各種単量体、特にスチレンとの共重合性が良好である点で、一般式(1)のものが好ましい。

【0044】(d)の使用量は、(b)の重量に基づいて通常 0. 1 ~ 20%、好ましくは 1 ~ 10% である。

【0045】(B1)の水分散体を乳化重合によって製造するに際し、公知の重合開始剤が使用でき、さらに必要により連鎖移動剤、キレート剤、pH緩衝剤等を使用してもよい。

【0046】重合開始剤としては、有機系重合開始剤〔パーオキシド類(クメンハイドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、パラメタンハイドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等)、アゾ化合物類(アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリル等)〕、無機系重合開始剤〔過硫酸塩(過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等)、過酸化水素等〕等が使用できる。酸化還元系の重合開始剤としては、酸化剤としての過硫酸塩または/および過酸化物と、還元剤としてのピロ重亜硫酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、硫酸水素ナトリウム、硫酸第一鉄、グルコース、ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシレートまたは/およびL-アスコルビン酸(塩)などを組み合わせて使用できる。重合開始剤の使用量は、(b)の重量に基づいて通常 0. 01 ~ 5%、好ましくは 0. 1 ~ 3% である。

【0047】連鎖移動剤としては、 α -メチルスチレンダイマー(2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン等)、ターピノーレン、テルピネン、ジペンテン、炭素数 8 ~ 18 のアルキルメルカプタン、炭素数 8 ~ 18 のアルキレンジチオール、チオグリコール酸アルキル、ジアルキルキサントゲンジスルフィド、テトラアルキルチウラムジスルフィド、クロロホルム、四塩化炭素等が使用できる。これらは、単独あるいは 2 種以上を組み合わせて使用できる。連鎖移動剤の使用量は、(b)の重量に基づいて通常 0 ~ 15%、好ましくは 0 ~ 5% である。

【0048】キレート剤としてはグリシン、アラニン、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム等、pH緩衝剤としてはトリポリリン酸ナトリウム、テトラポリリン酸カリウム等が使用できる。キレート剤またはpH調整剤の使用量は、(b)の重量に基づいて通常 0 ~ 5%、好ましくは 0 ~ 3% である。

【0049】(B1)のMnは通常 2, 000 ~ 5, 000, 000、好ましくは 3, 000 ~ 2, 000, 000 である。なお、(B1) ~ (B6)のMnは後述のトルエン不溶分の測定における不溶分を除いた可溶分の

みを測定したMnである。

【0050】ウレタン樹脂(B2)は、有機ポリイソシアネート(u1)と活性水素原子含有成分(u2)を反応させてなるものである。

【0051】(B2)の水分散体には、自己乳化型の(B2)の水分散体と、乳化剤を用いて(B2)を乳化した乳化剤乳化型の水分散体が含まれる。これらのうち、水相での界面活性剤量が少なくできるという点で、自己乳化型が好ましい。

【0052】自己乳化型の(B2)は、(u2)の少なくとも一部に、分子内に親水性基と活性水素原子含有基とを含有する化合物(u3)を使用することにより製造することができる。

【0053】(u3)における親水性基には、アニオン性基、カチオン性基および非イオン性基が含まれる。

【0054】アニオン性基としては、スルホン酸基、スルファミン酸基、リン酸基、カルボキシル基およびこれらの塩が挙げられる。(u3)における活性水素原子含有基としては、水酸基、カルボキシル基およびアミノ基などが挙げられる。

【0055】アニオン性基を有する(u3)のうち、スルホン酸基を有する化合物としては、スルホン酸ジオール[3-(2,3-ジヒドロキシプロポキシ)-1-プロパンスルホン酸など]、スルホポリカルボン酸[スルホイソフタル酸、スルホコハク酸など]およびアミノスルホン酸[2-アミノエタンスルホン酸および3-アミノプロパンスルホン酸など]が挙げられる。スルファミン酸基を有する化合物としては、スルファミン酸ジオール[N,N-ビス(2-ヒドロキシアルキル)スルファミン酸(アルキル基の炭素数1~6)またはそのAO付加物(AOとしてはEOまたはPOなど、AOの付加モル数1~6):例えばN,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)スルファミン酸およびN,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)スルファミン酸PO2モル付加物など]があげられる。リン酸基を有する化合物としては、ビス(2-ヒドロキシエチル)ホスフェートなどが挙げられる。カルボキシル基を有する化合物としては、ジアルキロールアルカン酸[例えば2,2-ジメチロールプロピオン酸(DMPA)、2,2-ジメチロールブタン酸、2,2-ジメチロールヘプタン酸、2,2-ジメチロールオクタン酸など]およびアミノ酸(2-アミノエタン酸等)が挙げられる。これらの塩としては、アミン類(トリエチルアミン、アルカノールアミン、モルホリンなど)および/またはアルカリ金属水酸化物(水酸化ナトリウムなど)などの塩が挙げられる。

【0056】カチオン性基を含有する(u3)としては、3級もしくは4級窒素原子を有するモノオールおよびポリオール、例えばN-メチルジエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミンなどの酸類(酢酸など)による中和物および4級化剤(ジメチル硫酸など)

による4級化物などが挙げられる。イオン性基(アニオン性またはカチオン性基)含有の(u3)を使用した(B2)の具体例としては、特公昭42-24192号公報および特公昭43-9076号公報に記載のものが挙げられる。

【0057】非イオン性基を有する(u3)としては、ポリエチレングリコールおよびポリエチレンプロピレングリコール(Mn=100~3,000)などが挙げられる。(u3)としては非イオン性化合物とアニオン性化合物またはカチオン性化合物と併用してもよい。

【0058】(u3)の活性水素原子1個当たりのMnは、(u3)がイオン性基を有するもの場合は好ましくは300未満であり、(u3)が非イオン性基を有するもの場合は好ましくは50~1,500である。

【0059】自己乳化型の(B2)を構成する(u3)の当量は、(u3)がイオン性化合物の場合は、(B2)の重量に基づいて親水性基が好ましくは0.01~2ミリ当量/g、さらに好ましくは0.1~1ミリ当量/gであり、(u3)が非イオン性化合物の場合は、(B2)の重量に基づいて親水性基の重量が好ましくは3~30%[後述の(a21)または(a22)を使用する場合で、その中にポリオキシエチレン鎖(付加モル数2以上)を含む場合は、それらの重量も含む]、さらに好ましくは5~20%である。

【0060】自己乳化型の(B2)の水分散体の製法としては、たとえば、実質的にイソシアネート基(NCO基)と非反応性の有機溶剤の存在下または非存在下で、(u1)、(u3)を含む(u2)および必要により停止剤(e)を仕込み、一段または多段法によりNCO末端ウレタンプレポリマーとし、次いで該プレポリマーを塩基[(u3)がアニオン性化合物の場合]または酸もしくは4級化剤[(u3)がカチオン性化合物の場合]で親水化(中和または4級化)するか、あるいは親水化しながら、通常10℃~60℃、好ましくは20℃~40℃で、必要により鎖伸長剤(f)、架橋剤(h)および/または停止剤(e)を含む水溶液と混合して水分散体となし、NCO基がなくなるまで伸長反応、架橋反応および/または停止反応を行い、必要により有機溶剤を留去する方法が例示できる。親水化(中和または4級化)は水分散体形成後に行ってもよい。

【0061】(u1)としては、炭素数6~20(NCO基の炭素原子は除く)の芳香族ジイソシアネート[例えば2,4-および/または2,6-トリレンジイソシアネート(TDI)、4,4'-および/または2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)など]、炭素数4~15の脂環式ジイソシアネート[例えばイソホロンジイソシアネート(IPDI)、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート(水添MDI)など]、炭素数2~18の脂肪族ジイソシアネート[例えばエチレンジイソシアネート、テトラメチレン

ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネートなど]、炭素数8~15の芳香脂肪族ジイソシアネート[キシリレンジイソシアネート(XDI)など]、並びにこれらのジイソシアネートの変性体[例えばウレタン基、カルボジイミド基、アロファネート基、ウレア基、ビュレット基、イソシアヌレート基および/またはオキサゾリドン基を含有する変性体]などが挙げられる。

【0062】(u2)としては、ポリエステルポリオール(u21)、ポリエーテルポリオール(u22)、ポリオレフィンポリオール(u23)、ポリマーポリオール(u24)、低分子ポリオール(u25)およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0063】(u21)には、縮合型ポリエステルポリオール(u211)、ポリラクトンポリオール(u212)、ひまし油系ポリオール(u213)およびポリカーボネートポリオール(u214)が含まれる。(u211)としては、たとえば、ポリオール[(u25)および/または(u22)]とポリカルボン酸(c1)との重縮合物、(u212)および(u214)としては(u25)および/または(u22)へのラクトン(c2)もしくはアルキレンカーボネート(c3)の重付加物が挙げられる。(u213)としては、ひまし油、ひまし油と(u25)および/または(u22)とのエステル交換物、並びにひまし油のEO(4~30モル)付加物などが挙げられる。

【0064】(u25)には、2価~8価またはそれ以上の炭素数2~18のアルコールが含まれる。2価アルコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、2-メチル-1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、シクロヘキサンジメタノール、ビスヒドロキシエトキシベンゼンなど、3~8価アルコールとしては、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどが挙げられ、これらのAO低モル付加物(OH当量300未満;OH当量=水酸基1個当たりのMn)、およびこれらの2種以上の混合物も使用できる。

【0065】(c1)としては、炭素数2~24の脂肪族もしくは脂環式ジカルボン酸[例えばしゅう酸、コハク酸、マロン酸、アジピン酸、グルタル酸、アゼライン酸、セバシン酸、ヘキサヒドロフタル酸、ナディック酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、テトラヒドロフタル酸など];炭素数8~18の芳香族ジカルボン酸[例えばフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸など];炭素数8~18の3~4価またはそれ以上の脂肪族もしくは脂環式多価カルボン酸[例えばメチルシクロヘキサントリカルボン酸、シクロペンタンテトラカルボ

ン酸、ブタンテトラカルボン酸など];炭素数9~18の3~4価またはそれ以上の芳香族ポリカルボン酸[例えばトリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸など];これらのエステル形成性誘導体[例えば酸無水物、低級アルキル(炭素数1~4)エステルなど]等;およびこれら2種以上の併用が挙げられる。これらのうち好ましいものは脂肪族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、3~4価またはそれ以上の芳香族ポリカルボン酸(無水物)およびこれらの2種以上の併用であり、さらに好ましいものは脂肪族ジカルボン酸、2~4価の芳香族ポリカルボン酸およびこれらの併用である。(c2)としては、炭素数4~12のラクトン、例えば4-ブタノリド、5-ペンタノリド、6-ヘキサノリドなどが挙げられる。(c3)としてはアルキレン基の炭素数2~8のアルキレンカーボネート、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどが挙げられる。

【0066】(u21)の具体例としては、たとえば、ポリエチレンアジペートジオール、ポリブチレンアジペートジオール、ポリエチレンブチレンアジペートジオール、ポリネオペンチルアジペートジオール、ポリネオペンチルテレフタレートジオール、ポリ(3-メチルブチレンアジペート)ジオール、ポリカプロラクトンジオール、ポリバレロラクトンジオール、ポリヘキサメチレンカーボネートジオールなどが挙げられる。

【0067】(u22)には、活性水素原子を2~8個またはそれ以上有する開始剤のAO付加物およびそのアルキレンジハライドによるカップリング物が含まれる。AOとしては前述の(p1)で記したものの、炭素数5~12またはそれ以上のもの(例えば α -オレフィンオキサイドおよびスチレンオキサイドなど)、エピハロヒドリン(エピクロルヒドリンなど)およびこれらの2種以上の併用(ランダム付加および/またはブロック付加)が含まれる。開始剤としては、前述の(u25)、多価フェノール類[前述の(p2)で示したビスフェノール類、ヒドロキノン、カテコールおよびレゾルシンなど]およびアミン類などが使用できる。

【0068】(u22)としては、たとえば、ポリオキシエチレンポリオール、ポリオキシプロピレンポリオール、ポリオキシエチレンプロピレンポリオール、ビスフェノール類のEOおよび/またはPO付加物などが挙げられる。

【0069】(u23)としては、ポリアルカジエン系ポリオール、例えば1,2および/または1,4-ポリブタジエンジオールおよび水添ポリブタジエンジオールなど;およびアクリル系ポリオール、例えばヒドロキシエチル(メタ)アクリレートと他の単量体[スチレン、アルキル(炭素数1~8)(メタ)アクリレートなど]との共重合体が挙げられる。

【0070】(u24)としては、たとえば(u2

1) および/または (u 22) 中で、ラジカル重合性モノマー [例えば、スチレン、(メタ) アクリロニトリル、(メタ) アクリル酸エステル、塩化ビニル、これら二種以上の混合物など] をラジカル重合させ、該ラジカル重合体を分散させたもの (重合体含量は通常 5~30 重量%) が挙げられる。

【0071】(u 21) ~ (u 25) の OH 当量 (水酸基 1 個当たりの Mn) は通常 30~6,000、好ましくは 300~5,000 である。30 以上であれば得られるポリウレタン樹脂の柔軟性があり、6,000 以下であれば樹脂が柔らかすぎることなく強度が発揮できる。また、(u 25) の OH 当量は通常 30~300 である。(u 25) は (u 21) ~ (u 24) と併用するのが好ましい。併用の場合の (u 25) / (u 21) ~ (u 24) の比率は 1/100~50/50 が好ましい。

【0072】プレポリマーの製造において、NCO 基/活性水素含有基 (カルボキシル基を除く) の当量比は、通常 1.01~2、好ましくは 1.1~1.6 である。プレポリマー化の反応温度は、通常 20℃~150℃、好ましくは 60℃~110℃であり、反応時間は 2~10 時間である。プレポリマー化の終点は遊離 NCO 基含量が通常 0.5~5 重量%となった時点である。

【0073】有機溶剤としては、ケトン類 (アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど)、エステル類 (酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセロソルブアセテートなど)、エーテル類 (ジオキサン、テトラヒドロフランなど)、炭化水素類 (n-ヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘキサン、テトラリン、トルエン、キシレンなど)、塩素化炭化水素類 (ジクロロエタン、トリクロロエタン、トリクロロエチレン、パークロロエチレンなど)、アミド類 (ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなど)、N-メチルピロリドンなどが使用できる。

【0074】(f) および (h) としては、水、ポリアミン [炭素数 2~16 の、脂肪族ポリアミン (エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミンなど)、脂環族ポリアミン (イソホロンジアミン、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジアミンなど)、芳香族ポリアミン (4,4'-ジアミノジフェニルメタンなど)、芳香脂脂肪族ポリアミン (キシリレンジアミンなど)、ヒドラジンもしくはその誘導体など]、これらのポリアミンのブロック化物 [ブロック化剤としては、炭素数 3~8 のケトン類 (アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど)、ヒドラジン誘導体 [ヒドラジン、カルボジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジドなど] および前述の (u 25) が使用できる。水をのぞく (f) および必要により使用される (h) の使用量は、プレポリマー中に残存する NCO 基 1 当量に対して (f) および (h) の活性水素原子含有基 (1 級お

よび 2 級アミノ基など) が通常 0.5~2 当量、好ましくは 0.9~1.2 当量となるような量である。

【0075】また、必要により使用される (e) としては、分子内に活性水素原子含有基を 1 個有する炭素数 1~12 の化合物、たとえばモノアルコール (メタノール、ブタノールなど) およびモノアミン (ブチルアミン、ジブチルアミンなど) が使用できる。(e) の使用量は、プレポリマー中に残存する NCO 基 1 当量に対して (e) の活性水素原子含有基が通常 0.5 当量から 2.0 当量、好ましくは 0.9 当量から 1.2 当量となるような量である。

【0076】ポリエステル系樹脂 (B3) としては、たとえば、ポリオール類とポリカルボン酸類との重縮合物、およびポリラクトン [ポリオール類へのラクトン付加物など] が挙げられる。

【0077】ポリオール類としては、前述の (u 25) および/または (u 22) で例示したものと同様のものが挙げられる。これらのうち好ましいものは脂肪族 2 価アルコール、脂肪族 3 価アルコール、脂肪族 4 価アルコールおよびこれらの 2 種以上の併用 (とくに 2 価アルコールと 3 価アルコールおよび/または 4 価アルコールとの併用) であり、さらに好ましいものは、ネオペンチルグリコール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオールおよび 1,6-ヘキサンジオールから選ばれる 2 価アルコールと、トリメチロールプロパンおよび/またはペンタエリスリトールとの併用である。併用の場合は 2 価アルコールと 3 価アルコールおよび/または 4 価アルコールとの質量比は、(99.5:0.5) ~ (70:30)、特に (98:2) ~ (80:20) が好ましい。ポリカルボン類およびラクトンとしては、それぞれ前述の (c 1) および (c 2) で例示したものと同様のものが含まれる。これらのうち好ましいものは脂肪族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、3~4 価またはそれ以上の芳香族ポリカルボン酸 (無水物) およびこれらの 2 種以上の併用であり、さらに好ましいものは脂肪族ジカルボン酸、芳香族 2~4 価カルボン酸およびこれらの併用であり、特に好ましいものはアジピン酸および/またはセバシン酸と、イソフタル酸、テレフタル酸および (無水) トリメリット酸から選ばれる芳香族ポリカルボン酸との併用 [質量比 (20~50):(80~50)] である。

【0078】自己乳化型の (B3) は構成するポリオール類としては、前述の (u 25)、および (u 3) のうちの活性水素原子含有基として水酸基を有するもの (ポリエチレングリコール、ジアルキロールアルカン酸、スルホン酸ジオールなど) を併用することにより得ることができる。また、ポリカルボン酸類としてカルボン酸以外のアニオン性基を有するポリカルボン酸 [例えばスルホイソフタル酸 (塩) およびそのエステル形成性誘導体] などを併用することにより得ることもできる。

【0079】(B3)の製造法には特に制限がなく、通常のエステル化法またはエステル交換法等で得たポリエステルを乳化して製造することができる。エステル化またはエステル交換法では、通常100～250℃の反応温度で、必要によりポリエステル化反応に通常用いられる触媒および／または溶剤を用いてもよい。触媒としては、たとえばジブチル錫ジラウレート、オクチル酸錫、パラトルエンスルホン酸、ナフテン酸リチウムなど、溶剤としてはたとえば芳香族系溶媒〔トルエン、キシレンなど〕およびケトン系溶媒〔アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど〕が挙げられる。

【0080】ポリアミド系樹脂(B4)としては、ポリカルボン酸類とポリアミンの縮合物、およびポリラクタム(ポリカルボン酸および／またはポリアミンのラクタム付加物)が挙げられる。ポリカルボン酸としては、前述の(c1)で例示したものと同様のものが挙げられる。ラクタムとしては炭素数4～12のラクタム、例えばカプロラクタムなどが挙げられる。ポリアミンとして、前述の(f)および(h)で例示したものと同様のものが挙げられる。

【0081】自己乳化型の(B4)は、ポリカルボン酸類として前述の(u3)のうちの活性水素原子含有基としてカルボン酸基またはそのエステル形成性基を有するもの〔スルホポリカルボン酸(スルホイソフタル酸、スルホコハク酸など)〕などを併用することにより得ることができる。

【0082】エポキシ樹脂(B5)としては、2～8価のポリフェノール(ビスフェノールA、水添ビスフェノールA、フェノールノボラックなど)や2～6価のポリアミン〔前述の(f)および(h)と同様のもの〕や2～4価のポリカルボン酸〔前述の(c1)と同様のもの〕にエピクロロヒドリンをアルカリ触媒下で反応させることで得られる樹脂(エポキシ当量180～3,000eq/g)、および米国特許5,238,767号明細書に記載のエポキシ系樹脂などが挙げられる。自己乳化型の(B5)は、ポリアミンの一部に活性水素含有基としてアミノ基を有する(u3)またはポリカルボン酸の一部に活性水素含有基としてカルボキシル基を有する(u3)を使用することにより得ることができる。

【0083】ポリエーテル樹脂(B6)としては、前述の(u22)で例示したものと同様のAOをアルカリあるいは酸触媒などの触媒下で開環重合することで得られる。また必要に応じて、前述の(u22)で例示したものの同様の開始剤の存在下で重合することもできる。自己乳化型の(B6)は、ポリオキシエチレン鎖の導入(EOのブロック付加など)およびイオン性基の導入(開始剤としてアミン類を使用し、その後アミノ基を4級アンモニウム塩とすることによりイオン性基を導入)により得ることができる。

【0084】(B2)～(B6)において、好ましいも

のは、水相での界面活性剤の量が少なくできるという観点で、(B1)の場合と同様に自己乳化型のものである。自己乳化型の(B2)～(B6)における親水性基の好ましい当量または重量割合は(B1)の場合と同様である。

【0085】本発明において、乳化剤乳化型の(B)の水分散体は以下の方法で製造できる。

①樹脂成分を10μm以下、好ましくは3μm以下にボールミルなどで粉碎した後、ポリビニルアルコールやポリアクリル酸塩などの保護コロイドを溶解させた水中に分散させる方法、

②樹脂成分を溶剤に溶解しポリビニルアルコールやポリアクリル酸塩などの保護コロイドを溶解させた水中に加え、高圧ホモジナイザーやボルテックスなどを用い10μm以下、好ましくは3μm以下に機械乳化したのち溶剤を留去する方法など。

これらの場合の(B)の水分散体の水相での界面活性剤量は実質的に含まれていないか、または0.01ミル/g(樹脂)以下であるのが好ましい。

【0086】(B2)～(B4)および(B6)のMnは好ましくは1,000以上、さらに好ましくは10,000～1,000,000またはそれ以上である。

(B5)のMnは好ましくは300以上、さらに好ましくは300～2,000である。なお、Mnは後述のトルエン不溶分を除いた、トルエン可溶分のみのMnである。

【0087】(B2)の場合は、トルエン不溶分(後述)を調整するために、架橋剤を(B2)の重量に基づいて好ましくは0.01～10%、さらに好ましくは1～5%使用することができる。使用できる架橋剤としてはアルデヒド含有化合物(ホルムアルデヒド、グリオキサールなど)、ヒドラジンおよびヒドラジド含有化合物(アジピン酸ジヒドラジドなど)、オキサゾリンおよびオキサゾリン含有化合物(2-オキサゾリン、アミド変性アジリジン化合物を加熱環化変性して得られる化合物など)が挙げられる。

【0088】(B)のトルエン不溶分は、好ましくは5～95重量%、さらに好ましくは30～80重量%である。該トルエン不溶分は、乾燥させた樹脂中のトルエン不溶分の含有率であり、(B)の水分散体を厚み1mmのガラスモールドに流し、30℃で一昼夜減圧乾燥し、得られたフィルム約1gを精秤したあと、400mlのトルエンに48時間放置溶解し、重量既知の濾紙で濾過したものを上記条件で乾燥後精秤し、下式によって計算した値である。

トルエン不溶分(%) = [濾紙上のトルエン不溶分重量 / トルエンに溶解する前のフィルム重量] × 100

【0089】また、(B)のガラス転移温度(Tg)は、通常-80～80℃、好ましくは-50～50℃である。なお、Tgは(B)の水分散体をガラスモールド

に流し 30℃で 8 時間減圧乾燥して得られた、厚さ約 0.3 mm のフィルムを示差走査熱量分析計 (DSC) を用いて、窒素下、20℃/分の条件で測定した値である。

【0090】(B) の水分散体の平均粒子径 (算術平均; レーザードップラー法による) は、通常 0.02 ~ 10 μm、好ましくは 0.1 ~ 2 μm、さらに好ましくは 0.1 ~ 1 μm である。

【0091】(B) の水分散体の固形分含量は通常 10 ~ 90%、好ましくは 30 ~ 70% であり、pH は通常 3 ~ 12、好ましくは 6 ~ 10 である。

【0092】(B) の水分散体において、水性分散媒として用いられるものは、通常、水、親水性有機溶媒 [例えば、1 価アルコール (メタノール、エタノール、イソプロパノールなど)、グリコール類 (エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコールなど)、3 価以上のアルコール (グリセリンなど)、セロソルブ類 (エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルなど) 等] が挙げられる。これらのうち、好ましいものは水であり、親水性有機溶媒を併用する場合は、通常、分散媒合計に基づいて、親水性有機溶媒は 10% 以下が好ましい。

【0093】本発明の電極用結合剤の製造方法としては、下記の①~④の方法が挙げられる。

① (B) の水分散体と (A) とを、該 (A) の転移温度よりも低い温度で混合機で混合して得る方法。

② (A) を構成するビニル系単量体と (B1) を構成するビニル系単量体とを、(A) の転移温度よりも低い温度で乳化重合して得る方法。

③ (A) の存在下、(B1) を構成するビニル系単量体を、(A) の転移温度よりも低い温度で乳化重合して得る方法。

④ (B) の水分散体を製造する過程において、分散媒である水中に (A) を (A) の転移温度よりも低い温度で溶解させ、その温度で機械乳化あるいは分散をおこなう方法。

【0094】②の製造方法においては、(B1) を構成する単量体と (A) を構成する単量体とを混合して単量体を一液にして乳化重合する方法と、(B1) を構成する単量体と (A) を構成する単量体とを別々にして乳化重合する方法などが挙げられる。

【0095】本発明の電極用結合剤における (A) の含有量は、(A) と (B) との固形分合計重量に基づいて、好ましくは 0.001 ~ 30%、さらに好ましくは 0.005 ~ 20% である。(A) が 0.001% 以上であれば熱可逆増粘性が発揮され易く、30% 以下であれば (A) の転移温度よりも 10℃ 以上低い温度においても、結合剤の粘度が高くなりすぎることはなく取り扱い易いので好ましい。

【0096】本発明の電極用結合剤は、(A) と (B)

を含有するものであるが、必要により、水溶性高分子

(C) を、本発明の電極材料分散液の良好な塗工適性を妨げない範囲の量で含んでもよい。(C) は 25℃での水への溶解度が 5% を超えるものであり、(C) の Mn は通常 1,000 ~ 20,000,000、好ましくは 5,000 ~ 5,000,000 である。(C) の具体例としては、ポリビニルアルコール及びその変性体 (エチレン/酢酸ビニル = 2/98 ~ 30/70 モル比の共重合体の酢酸ビニル単位のうちの 1 ~ 80 モル%ケン化物、ポリビニルアルコールの 1 ~ 50 モル%部分アセタール化物等)、デンプン及びその変性体 (酸化デンプン、リン酸エステル化デンプン、カチオン化デンプン等)、セルロース誘導体 (カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等)、(メタ) アクリルアミドおよび/または (メタ) アクリル酸塩の共重合体 [(メタ) アクリルアミド重合体、(メタ) アクリルアミド-(メタ) アクリル酸塩共重合体、(メタ) アクリル酸アルキル (炭素数 1 ~ 4) エステル-(メタ) アクリル酸塩共重合体など]、スチレン-マレイン酸塩共重合体、ポリアクリルアミドのマンニヒ変性体、ホルマリン縮合型樹脂 (尿素-ホルマリン樹脂、メラミン-ホルマリン樹脂等)、ポリアミドポリアミンもしくはジアルキルアミン-エピクロロヒドリン共重合体、ポリエチレンイミン、カゼイン、大豆蛋白、合成蛋白、並びにマンナンガラクトサン誘導体等が挙げられる。また上記の塩としては、アルカリ金属 (ナトリウム、カリウム、リチウム) 塩、アンモニウム塩、有機アミン (炭素数 1 ~ 12 のアルキル基を有するモノ、ジもしくはトリアルキルアミン) 塩、および 4 級アンモニウム塩 (炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を有し、4 個のアルキル基は同じでも異なってもよい) などが挙げられる。水溶性高分子の含有量は、(A) と (B) の固形分合計重量に基づいて、通常 0 ~ 100 部、好ましくは 0.1 ~ 100 部、さらに好ましくは 0.1 ~ 30 部である。以上および以下において、部は重量部を示す。

【0097】本発明における電極材料分散液としては、本発明の結合剤と、電気化学素子の電極の製造に使用されている公知の電極材料の粉体もしくは繊維状物を水分散液状にしたものが挙げられる。

【0098】電極材料としては、遷移金属のカルコゲン化合物、水素吸蔵合金、炭素系材料、パラジウムもしくはその塩、並びに導電性高分子からなる群から選ばれる 1 種以上であるが挙げられる。

【0099】遷移金属のカルコゲン化合物としては、MnO₂、MnO₃、V₂O₅、V₅O₁₃、Fe₂O₃、Fe₃O₄、LiNiO₂、LiCoO₂、LiMnO₂、Ag₂O、HgO、CuO、PdO₂、NiOOH、TiS₂、FeS₂ および MoS₂ など; 水素吸蔵合金としては、Mg-Ni 合金、La-Ni 合金、Ti-Mn 合金など; 炭素系材料としては、フッ化カーボン、アセチレ

ンブラック、グラファイト、ポリアクリロニトリル系およびピッチ系炭素繊維の粉砕物、 LiC_6 などの黒鉛層間化合物および炭素系層間化合物など；パラジウムもしくはその塩としては、 Pd および PdSO_4 など；導電性高分子としては、ポリアセチレン、ポリ p -フェニレン、ポリチオフェンおよびポリピロールなどが挙げられる。これらの中で、好ましいものは遷移金属のカルコゲン化合物、水素吸蔵合金、炭素系材料、並びにパラジウムもしくはその塩であり、さらに好ましいものは遷移金属のカルコゲン化合物であり、特に好ましいものは LiNiO_2 、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 などのリチウム含有化合物である。リチウム電気化学素子用にこれらのリチウム含有化合物を用いた場合に特に好ましい放電特性が得られる。

【0100】電気化学素子が電池の場合は、電極材料粉末の平均粒径（算術平均；レーザードップラー法による）は、通常 $50\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1\sim 20\mu\text{m}$ である。これらの粉体は2種以上の粒径分布のピークを有するものでもよい。また、これらの粉体を2種以上併用する場合は、それぞれの平均粒径は同一であっても異な

【0101】また、電気化学素子が電気二重層キャパシタの場合は、平均粒径が通常 $10\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1\sim 5\mu\text{m}$ の粉末状活性炭、カーボンブラック、ケッチオンブラック、アセチレンブラックおよび繊維状活性炭（繊維の長さは好ましくは $1\sim 10\text{mm}$ 、平均直径／長さの比は通常 $1/10\sim 1/1,000$ ）などの炭素系材料、ポリアセチレン、ポリ p -フェニレン、ポリピロールなどの導電性高分子、並びにこれらの2種以上の併用が挙げられる。これらの中で、好ましいものは炭素系材料である。

【0102】本発明の電極材料分散液において、結合剤は、電極用粉体材料100部に対して通常0.1～30部（固形分換算）、好ましくは5～10部を配合して使用される。結合剤が0.1部以上であれば、バインダーとしての効果が高く、電気化学素子の電極としての十分な強度を保持できる。また、30部以下であれば、空隙が充分に生成し、電気化学素子の放電特性が向上するなど十分な効果が期待できる。

【0103】電極材料分散液において、その固形分における割合は、電極用粉体材料100部に対して、通常、（A）は0.00001～9部、（B）は0.09～21部、（C）は0～30部である。

【0104】本発明における電極材料分散液は、固形分含量〔（A）、（B）、（C）の合計〕が通常40～90%、好ましくは60～80%のものであり、水分散スラリー状である。水分散スラリーの分散媒として用いられるものは、通常、水、親水性有機溶媒〔例えば、前述の（B）の分散媒として挙げたもの等〕が挙げられる。これらのうち、好ましいものは水であり、親水性有機

媒を併用する場合は、通常、分散媒合計に基づいて、親水性有機溶媒は10%以下が好ましい。

【0105】本発明の電極材料分散液は、予め結合剤を調製してから電極用粉体材料等を配合する方法と、分散液を調製すると同時に結合剤の成分を配合する方法などがあり、いずれの方法でもよい。具体的には、例えば、以下の方法が挙げられる。

① 予め、（A）、（B）および必要により水および／または（C）を、該（A）の転移温度（ $T^\circ\text{C}$ ）より 10°C 以上低い温度で、従来から公知の混合機（佐竹式攪拌機、プロペラプランジャーなど）を用いて配合して結合剤を製造しておき、その後、電極用粉体材料を混合機で配合する方法。

② 予め結合剤を調製せずに、（A）、（B）、（C）、電極用粉体材料、必要により水をそれぞれ単独で、（A）の転移温度（ $T^\circ\text{C}$ ）より 10°C 以上低い温度で配合する方法で、仕込みの順序はいずれでもよい。

③ （A）または（B）の製造時に、（C）、水または／および電極用粉体材料を配合する方法。

【0106】通常は、前述のように配合された分散液を、さらにボールミル等により微分散したのち、 $200\sim 400$ メッシュの濾過装置（ステンレス網など）で濾過した後、減圧下で脱泡し、電極材料用分散液が得られる。

【0107】電極材料分散液から電極を製造する方法としては、集電体材料に、分散液に含まれる増粘剤（A）の転移温度（ $T^\circ\text{C}$ ）よりも 5°C 以上低い温度で分散液を塗工もしくは注型した後、直ちに（A）の転移温度（ $T^\circ\text{C}$ ）以上に熱処理・乾燥する方法が挙げられる。集電体材料としてはアルミ箔、銅箔やニッケル箔など；塗工手段としてはドクターブレード、エアナイフ、ロール、カーテンロール、ファウンテンブレードやグラビアロールなどのコーターを用いる方法；加熱手段としては熱風乾燥炉、電熱炉および赤外線加熱炉などの加熱炉が挙げられる。この乾燥工程で本発明の結合剤が増粘することにより、乾燥による体積収縮をおさえ、空隙の多い嵩高な電極が得られる。

【0108】電極を用いた電気化学素子の作製に必要なその他の部品としては、通常、セパレーター、集電体、導電性基材、端子、絶縁体、電池缶などである。

【0109】本発明で得られた電極は、各種の電気化学素子の電極として使用できる。電気化学素子としては、例えば、一次電池（マンガン乾電池、アルカリマンガン乾電池、フッ化黒鉛・リチウム電池、二酸化マンガン・リチウム電池、固体電解質電池、注水電池、熱電池など）、二次電池（鉛蓄電池、ニッケル・カドニウム電池、ニッケル・水素電池、ニッケル・鉄蓄電池、酸化銀・亜鉛蓄電池、二酸化マンガン・リチウム二次電池、コバルト酸リチウム・炭酸系二次電池、バナジウム・リチウム二次電池など；例えば米国再発行特許第33,30

6号明細書記載のもの)、電気二重層キャパシタ、アルミ電解コンデンサなどが挙げられる。

【0110】このようにして得られた電極を用いて作製される電気化学素子に用いられる電解質としては、電気化学素子が電池の場合、リチウム塩 (LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 LiPF_6 、 LiAlCl_4 、 LiI など)、ナトリウム塩 (NaClO_4 、 NaBF_4 、 NaI など) などがあげられる。また、これらの電解質の溶剤としては、カーボネート系化合物 (エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート など)、エーテル系化合物 (テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、アニソールなど)、ニトリル系化合物 (アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、ベンゾニトリルなど)、イオウ系化合物 (ジメチルスルオキシド、ジメチルオルムアミド、スルホラン、メチルスルホランなど) およびリン系化合物 (リン酸トリエチル、リン酸トリメチルなど) などが挙げられる。これらの電解質の濃度は通常 0.1~3.0 モル/L で使用される。

【0111】電気化学素子が電気二重層キャパシタの場合の電解質としては、ホスホニウム塩 ($(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PBF}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PBF}_6$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PBF}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PCF}_3\text{SO}_3$ など) アンモニウム塩 ($(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_6$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ など) および上記のリチウム塩など) などが挙げられる。また、これらの電解質の溶剤としては、上記と同様のものが挙げられる。これらの電解質の濃度は通常 0.1~3.0 モル/L で使用される。

【0112】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0113】製造例 1 (増粘剤 1)

モルホリノエチルメタクリレート 90 部、メタクリル酸 10 部および 2,2'-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル) 0.1 部をアンブルに加え、凍結脱気後密閉し、50℃で 8 時間重合させて、「増粘剤 1」(転移温度 $T_c = 65^\circ\text{C}$) を得た。

【0114】製造例 2 (増粘剤 2)

N-アクリロイルピロリジン 100 部および 2,2'-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル) 1 部をアンブルに加え、凍結脱気後密閉し、50℃で 8 時間重合させて、「増粘剤 2」(転移温度 $T_c = 56^\circ\text{C}$) を得た。

【0115】製造例 3 (バインダー 1)

攪拌機、滴下ポンプ、窒素ガス導入管および温度計を備えた加圧反応容器に、水 102 部、スチレン 45 部、メチルメタクリレート 9 部、メタクリル酸 4 部、重合性乳化剤としてビス (ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル) メタクリレート化硫酸エステルアンモニウム塩 [一般式 (1) で R^1 がメチル基、 R^2 および R^3 はスチ

リル基、 A_r はベンゼン環、 X はメチレン基、 $m+n$ は 2~6 でその平均が 5、 A はエチレン基、 M はアンモニウム、 $p+q$ は 23~25 でその平均が 24] 5 部、過硫酸ナトリウム 1 部およびラウリルメルカプタン 0.2 部を仕込み、攪拌下、系内を窒素ガスで置換後、滴下ポンプからブタジエン 37 部を圧入し、50℃で 30 時間、さらに 85℃で 5 時間反応させた。次いで減圧下で未反応モノマーをストリッピングし、水酸化ナトリウム水溶液で pH 9.5 に調整することによって、固形分 47.9%、水相の乳化剤量 0.0008 ミリモル/g (樹脂) の水分散性スチレン-ブタジエン系樹脂バインダー (以下「バインダー 1」という) を得た。

【0116】製造例 4 (バインダー 2)

重合性乳化剤としてビス (ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル) メタクリレート化硫酸エステルアンモニウム塩 [一般式 (1) で R^1 がメチル基、 R^2 および R^3 はベンジル基、 A_r はベンゼン環、 X はメチレン基、 $m+n$ は 4~6 でその平均が 5、 A はエチレン基、 M はアンモニウム、 $p+q$ は 20~24 でその平均が 22] 5 部を用いた以外は製造例 3 と同様にして、固形分 47.9%、水相の乳化剤量 0.0010 ミリモル/g (樹脂) の水分散性スチレン-ブタジエン系樹脂バインダー (以下「バインダー 2」という) を得た。

【0117】製造例 5 (バインダー 3)

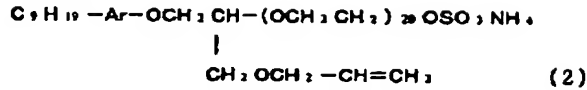
重合性乳化剤としてビス (ポリオキシアルキレン多環フェニルエーテル) メタクリレート化硫酸エステルアンモニウム塩 [一般式 (1) で R^1 がメチル基、 R^2 および R^3 はスチリル基およびベンジル基で、スチリル基とベンジル基の比率は平均で 1/1 モル、 A_r はベンゼン環、 X はメチレン基、 $m+n$ は 5~7 でその平均が 6、 A はエチレン基およびプロピレン基でエチレン基が平均 19 個とプロピレン基が平均 4 個のランダム共重合体、 M はアンモニウム、 $p+q$ は 20~24 でその平均が 23] 5 部を用いた以外は製造例 3 と同様にして、固形分 47.9%、水相の乳化剤量 0.0003 ミリモル/g (樹脂) の水分散性スチレン-ブタジエン系樹脂バインダー (以下「バインダー 3」という) を得た。

【0118】製造例 6 (バインダー 4)

製造例 3 と同様の反応容器に、水 102 部、 n -ブチルメタクリレート 45 部、メチルメタクリレート 46 部、メタクリル酸 4 部、重合性乳化剤として下記式 (2) で示される乳化剤 5 部、過硫酸ナトリウム 1 部およびラウリルメルカプタン 0.2 部を仕込み、攪拌下、系内を窒素ガスで置換後、50℃で 30 時間、さらに 85℃で 5 時間反応させた。次いで減圧下で未反応モノマーをストリッピングし、水酸化ナトリウム水溶液で pH 9.5 に調整することによって、固形分 47.9%、水相の乳化剤量 0.0003 ミリモル/g (樹脂) の水分散性アクリル系樹脂バインダー (以下「バインダー 4」という) を得た。

【0119】

【化3】



【0120】ここで、Arはフェニレン基を示す。

【0121】製造例7（バインダー5）

製造例3と同様の反応容器に、水102部、スチレン15部、n-ブチルメタクリレート37部、メチルメタクリレート39部、メタクリル酸4部、重合性乳化剤としてビス（ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル）メタクリレート化硫酸エステルアンモニウム塩〔一般式（1）でR¹がメチル基、R²およびR³はスチリル基、Arはベンゼン環、Xはメチレン基、m+nは5〜6でその平均が5.5、Aはエチレン基、Mはアンモニウム、p+qは55〜60でその平均が58〕5部、過硫酸ナトリウム1部およびラウリルメルカプタン0.2部を仕込み、攪拌下、系内を窒素ガスで置換後、製造例6と同様の条件で反応、ストリッピング、pH調整することによって、固形分47.9%、水相の乳化剤量0.0018ミル/g（樹脂）の水分散性アクリル系樹脂バインダー（以下「バインダー5」という）を得た。

【0122】製造例8（バインダー6）

製造例3と同様の反応容器に、水102部、スチレン45部、メタクリル酸ブチル20部、メチルメタクリレート26部、メタクリル酸4部、重合性乳化剤としてアクリロイルポリオキシプロピレン（重合度=12）硫酸エステルナトリウム5部、過硫酸ナトリウム1部およびラウリルメルカプタン0.2部を仕込み、攪拌下、系内を窒素ガスで置換後、製造例6と同様の条件で反応、ストリッピング、pH調整することによって、固形分47.9%、水相の乳化剤量0.0080ミル/g（樹脂）の水分散性アクリル系スチレン系樹脂バインダー（以下「バインダー6」という）を得た。

【0123】製造例9（バインダー7）

メチルメタクリレートのうちの2部をパーフルオロドデシル（メタ）アクリレートに代えた以外は製造例3と同様にして固形分47.7%、水相の乳化剤量0.0010ミル/g（樹脂）の水分散系スチレン-ブタジエン系樹脂バインダー（以下「バインダー7」という）を得た。

【0124】製造例10（バインダー8）

メチルメタクリレートをパーフルオロドデシル（メタ）アクリレートに代えた以外は製造例3と同様にして固形分47.9%、水相の乳化剤量0.0009ミル/g（樹脂）の水分散系スチレン-ブタジエン系樹脂バインダー（以下「バインダー8」という）を得た。

【0125】実施例1〜8；

<結合剤の製造>ステンレス製ビーカーに、それぞれ表1に記載のバインダー14部と、増粘剤の20%水溶液

0.1部を仕込み、プロペラブランジャーで混合して本発明の実施例1〜8の結合剤を製造した。

比較例1〜3；実施例1と同様の容器に、比較例1はバインダー1のみ、比較例2はポリエチレンエマルジョン〔三井石油化学（株）製「ケミパールS-100」（固形分50重量%）〕のみを14部仕込み、これを結合剤とした。また比較例3はバインダー1を14部とメチルセルロース〔信越化学（株）製「M-10000」〕の20重量%水溶液を0.5部を仕込んで結合剤とした。

【0126】実施例9〜16、および比較例4〜6；<リチウム2次電池電極用の電極材料分散液の製造>上記の結合剤14.1部に、平均粒径10μmのLiCoO₂100部、平均粒径20μmアセチレンブラック4部および水30部を加え、プロペラブランジャーを用い200rpmで30分間混合して正極用電極材料分散液（s）を製造した。同様の結合剤14.1部に、平均粒径10μmのLiC₆100部および水30部を加え、プロペラブランジャーを用い200rpmで30分間混合して負極用電極材料分散液（r）を得た。

【0127】<リチウム2次電池電極の作製>上記の分散液（s）を、アルミニウム箔（長さ5cm×幅1cm×厚さ20μm）に塗工量250g/m²になるように25℃でブレードコーターを用いて塗工し、熱風温度120℃の熱風乾燥機で5分間乾燥し正極の電極を得た。上記の分散液（r）を、ニッケル箔（長さ5cm×幅1cm×厚さ20μm）に塗工量250g/m²になるように25℃でブレードコーターを用いて塗工し、上記正極と同様の乾燥条件で負極の電極を得た。

【0128】<リチウム2次電池の作製>上記の電極を用いて、図1に示すようなリチウム2次電池を作製した。ここで、電解質としては、溶媒（プロピレンカーボネート/エチレンカーボネートの混合物で混合重量比=5/5）にLiPF₆を1モル/L溶解したものをを用いた。セパレーターとしてはポリプロピレン製の微多孔膜、集電体としてはアルミニウム箔を用いた。

【0129】実施例17〜24、および比較例7〜9<電気二重層キャパシタ電極用の電極材料分散液の製造>上記結合剤14.1部に、平均粒径2μmの石油ピッチ系活性炭粉末100部、平均粒径20μmのアセチレンブラック40部および水30部を加え、プロペラブランジャーを用い200rpmで30分間混合し電極材料分散液を製造した。

<電気二重層キャパシタ電極の作製>上記の分散液を、エッチングしたアルミニウム箔（長さ5cm×幅1cm×厚さ20μm）に塗工量250g/m²になるように25℃でブレードコーターを用いて塗工し、熱風温度120℃の熱風乾燥機で5分間乾燥し電気二重層キャパシタ用の分極性電極を得た。

【0130】<電気二重層キャパシタの作製>上記の分極性電極を用いて、図2に示すような電気二重層キャパ

シタを作製した。ここで、電解液としては、溶媒（プロピレンカーボネート／エチレンカーボネートの混合物で混合重量比＝5／5）に（C₂H₅）₄PBF₄を1.0モル／L溶解したものをを用いた。セパレーターとしてはポリプロピレン製の微多孔膜を用いた。

【0131】各実施例および比較例で得られた電極の空隙率とリチウム二次電池および電気二重層キャパシタの特性を下記の測定・評価方法で試験した。その結果を表2および表3に示す。

【0132】空隙率の測定法：水銀ポロシオメーター（島津製作所製「ポロサーザー9310」）を用いて、得られた電極の水銀の圧入量と接触式厚み測定機（OZAKI MFG. 社製「GS-10」）を用い電極の厚みを測定し、次式より空隙率を算出した。

【0133】空隙率(%)＝2×〔水銀の圧入量(μl)〕／〔電極の厚み(mm)－20(mm)〕

【0134】リチウム二次電池の特性：リチウム二次電池を0.5mAの定電流で充電を行った後、放電開始時の放電電圧と放電30時間後の放電電圧を測定した。そしてさらにこの充電と放電を繰り返して、各サイクル数における放電電気を測定した。

【0135】電気二重層キャパシタの特性：電気二重層キャパシタに1mA定電流で放電し、静電容量を測定し*

*た。

【0136】電極強度：放電サイクルテストを100回行った後、電極を取り出しアセトン50mlで洗浄後、風乾した後、10回の折り曲げ試験を行い、折り曲げ部の電極の亀裂の様子を観察した。◎：亀裂なし ○：折り曲げ部の5～10%が亀裂 △：折り曲げ部の30～50%が亀裂 ×：折り曲げ部の50%以上が亀裂

【0137】

【表1】

	結合剤
実施例1	バインダー1 + 増粘剤1
実施例2	バインダー2 + 増粘剤1
実施例3	バインダー3 + 増粘剤1
実施例4	バインダー4 + 増粘剤2
実施例5	バインダー5 + 増粘剤2
実施例6	バインダー6 + 増粘剤2
実施例7	バインダー7 + 増粘剤1
実施例8	バインダー8 + 増粘剤2

【0138】

【表2】

	使用した結合剤	空隙率(%)	放電時間とその放電電圧(V)		各サイクル数での放電電気容量(mAh)			電極強度
			放電開始時	放電30時間	1回目	50回目	100回目	
実施例9	実施例1	35	4.3	3.8	15.5	13.4	10.1	○
実施例10	実施例2	36	4.5	3.8	15.7	13.7	10.4	○
実施例11	実施例3	40	4.1	3.5	15.0	13.0	9.9	○
実施例12	実施例4	38	4.2	3.7	15.8	13.7	10.4	○
実施例13	実施例5	38	4.2	3.6	16.3	14.0	10.9	○
実施例14	実施例6	33	4.4	3.7	16.0	14.0	10.3	○
実施例15	実施例7	33	4.4	3.7	16.0	14.0	10.8	◎
実施例16	実施例8	33	4.4	3.7	16.0	14.1	10.3	◎
比較例4	比較例1	15	3.7	3.2	11.5	9.5	7.1	△
比較例5	比較例2	12	3.5	2.9	10.9	9.4	7.3	△
比較例6	比較例3	20	3.9	3.3	12.0	10.8	8.5	○

【0139】

【表3】

	使用した 結合剤	空隙率 (%)	静電容量 (F/g)	内部抵抗 (mΩ/cm)
実施例 17	実施例 1	38	26	34
実施例 18	実施例 2	41	29	33
実施例 19	実施例 3	40	27	26
実施例 20	実施例 4	39	28	27
実施例 21	実施例 5	43	29	34
実施例 22	実施例 6	41	29	32
実施例 23	実施例 7	42	28	31
実施例 24	実施例 8	42	28	32
比較例 7	比較例 1	24	12	47
比較例 8	比較例 2	19	11	51
比較例 9	比較例 3	20	12	58

【0140】

【発明の効果】本発明の電気化学素子の電極用結合剤は、電気化学素子の電極の製造工程における乾燥収縮を防ぎ、空隙率の高い電気化学素子の電極を形成することができるので、電気化学素子の電極と電解質の接触面積を増加させ、電気化学素子の電極反応を促進する。従って、より大きな放電電圧と放電電気量、またはより大きな静電容量を得ることができるので、電気化学素子の小型化、長寿命化にきわめて有効である。本発明の電極用結合剤は、電子機器の小型化の要望に対応する電気化学素子の小型軽量化を実現するための非常に有用な材料である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】断面図

【符号の説明】

- * 1 正極
- 2 負極
- 3 電解液
- 20 4 集電体
- 5 セパレーター
- 6 電池缶

【図 2】断面図

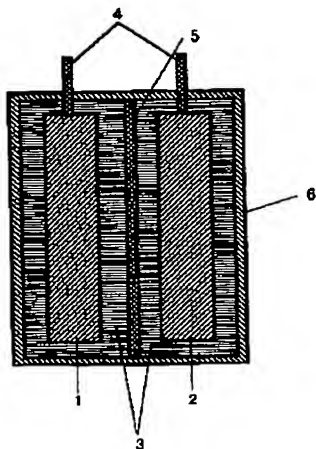
【符号の説明】

- 7 分極性電極
- 8 セパレーター
- 9 導電性基材
- 10 電解液
- 11 ケース
- 12 リード線

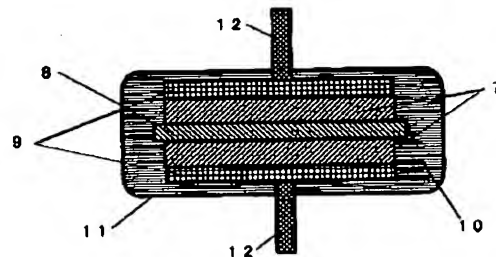
30

*

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード' (参考)
H O 1 G	9/00	H O 1 M	4/04 Z
	9/04		4/62 Z
	9/058	H O 1 G	9/00 3 0 1 A
H O 1 M	4/04		9/05 G
	4/62		9/24 C

F ターム (参考) 4J002 AB023 AB033 AB043 AC02X
AC03X AC07X AC08X AD023
AD033 BB04X BB06X BB14X
BB15X BB17X BB19X BC01X
BC04X BC07X BC09X BC10X
BC12X BD03X BD10X BD12X
BD14X BD15X BD16X BE023
BE04W BE04X BF01X BF02X
BF03X BG01X BG013 BG04X
BG043 BG05X BG053 BG07W
BG07X BG08X BG09X BG13W
BG13X BG133 BH01X BH013
BH02X BJ00X BL01X BL02X
BM004 BQ00X CC163 CC183
CD05X CD08X CD13X CE004
CF01X CF03X CF04X CF05X
CF19X CF22X CG01X CH02X
CH043 CK03X CK04X CK05X
CL003 CL03X CL05X CM013
CM024 CN064 DA016 DA036
DA116 DC006 DD006 DE056
DE096 DE116 DE166 DG026
DG046 GQ00 HA07
4J011 KA04 KA06
5H050 AA15 AA19 BA01 BA08 BA17
CA11 CB07 CB16 CB19 DA11
EA22 EA23 EA24 GA02 GA22
HA02 HA10 HA11 HA14